

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Februar 2001 (01.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/07535 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 19/02, G02F 1/141
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07075
(22) Internationales Anmeldedatum: 24. Juli 2000 (24.07.2000)
(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
(30) Angaben zur Priorität: 199 34 798.0 28. Juli 1999 (28.07.1999) DE
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CLARIANT INTERNATIONAL LTD. [CH/CH]; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).
(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DÜBAL, Hans-Rolf [DE/DE]; Am Langenstück 13, D-65343 Eltville (DE).
- HORNING, Barbara [DE/DE]; Schulstrasse 21A, D-63594 Hasselroth (DE). NONAKA, Toshiaki [JP/JP]; 1-18-10, Kubo, Kakegawa-shi, Shizuoka Pref. 436-0027 (JP).
(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).
(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.
(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
Veröffentlicht: — Mit internationalem Recherchenbericht.
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SMECTIC LIQUID CRYSTAL HIGH-CONTRAST CONTROL OR DISPLAY DEVICE

(54) Bezeichnung: SMEKTISCHE FLÜSSIGKRISTALLSCHALT- ODER ANZEIGEVORRICHTUNG MIT HOHEM KONTRAST

(57) Abstract: The invention relates to a liquid crystal control or display device that contains a chiral smectic liquid crystal mixture. The ratio Δ/Θ of the angle between the rubbing direction and the smectic layer normal to the tilt angle is at least 0.41. The liquid crystal mixture preferably has the phase sequence I-N-C and the tilt angle Θ at 25 °C ranges from 19° to 39°.

(57) Zusammenfassung: Die Flüssigkristallschalt- oder Anzeigevorrichtung enthält eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung, wobei in der Flüssigkristallmischung das Verhältnis Δ/Θ des Winkels zwischen der Reiberichtung und der smektischen Schichtennormale zum Tiltwinkel mindestens 0,41 beträgt und vorzugsweise die Flüssigkristallmischung die Phasenfolge I-N-C aufweist und bei 25 °C der Tiltwinkel Θ zwischen 19° und 39° liegt.

WO 01/07535 A1

**Smektische Flüssigkristallschalt- oder -anzeigevorrichtung
mit hohem Kontrast**

5

Displays oder elektro-optische Anzeigevorrichtungen basierend auf smektischen Flüssigkristallmischungen als elektro-optisch aktive Schicht gewinnen wegen ihrer hohen Schaltgeschwindigkeit an Bedeutung.

10

Für die Verwendung von smektischen Flüssigkristallen in elektrooptischen oder vollständig optischen Bauelementen benötigt man entweder Verbindungen, die geneigte bzw. orthogonale smektische Phasen ausbilden und selbst optisch aktiv sind, oder man kann durch Dotierung von Verbindungen, die zwar solche smektischen Phasen ausbilden, selbst aber nicht optisch aktiv sind, mit optisch aktiven Verbindungen ferroelektrische oder elektroklin aktive smektische Phasen induzieren. Die gewünschte Phase soll dabei über einen möglichst großen Temperaturbereich stabil sein, um einen breiten Arbeitsbereich des Displays sicherzustellen. Insbesondere soll der erzielbare Kontrast im gesamten Arbeitsbereich möglichst hoch sein. Flüssigkristalldisplays können grundsätzlich als Aktiv- oder Passivmatrixdisplay betrieben werden.

20

Bei der sogenannten Aktivmatrix-Technologie (AMLCD) wird üblicherweise ein nicht-strukturiertes Substrat mit einem Aktivmatrix-Substrat kombiniert. An jedem Pixel des Aktivmatrixsubstrates ist ein elektrisch nichtlineares Element, beispielsweise ein Dünnschichttransistor, integriert. Bei dem nichtlinearen Element kann es sich auch um Dioden, Metall-Insulator-Metall- u.ä. Elemente handeln, die vorteilhaft mit Dünnschichtverfahren hergestellt werden und in der einschlägigen Literatur beschrieben sind (s. z.B. T. Tsukuda, TFT/LCD: Liquid Crystal Displays Addressed by Thin-Film Transistors, Gordon and Breach 1996, ISBN 2-919875-01-9 und darin zitierte Literatur).

30

Aktivmatrix-LCDs werden üblicherweise mit nematischen Flüssigkristallen im TN- (twisted nematics), ECB- (electrically controlled birefringence), VA- (vertically aligned), IPS- (in plane switching) oder OCB- (optically compensated bend) Modus betrieben. In jedem Fall wird durch die aktive Matrix an jedem Bildpunkt ein elektrisches Feld individueller Stärke erzeugt, das eine Orientierungsänderung und damit eine Änderung der Doppelbrechung erzeugt, die wiederum im polarisierten Licht optisch sichtbar ist. Ein schwerwiegender Nachteil dieser Verfahren ist die mangelnde Videofähigkeit, d.h. die zu langen Schaltzeiten nematischer Flüssigkristalle. Insbesondere besitzen nematische LCDs nicht die Fähigkeit, scharfe bewegte Bilder darzustellen, wie z.B. bei Sueoka et.al. (K. Sueoka, H. Nakamura und Y. Taira, SID 1997, S. 203-206, ISSN 1083-1312/97/1701-0203) beschrieben.

Unter anderem aus diesem Grunde wurden Flüssigkristallanzeigen, die auf der Kombination aus ferroelektrischen Flüssigkristallmaterialien und aktiven Matrix-Elementen beruhen, z.B. in WO 97/12355 oder in Ferroelectrics 1996, 179, 141-152 oder bei W.J.A.M. Hartmann (IEEE Trans. Electron. Devices 1989, 36, 9; Pt. 1, Seiten 1895-9, sowie Dissertation Eindhoven, Niederlande 1990) vorgeschlagen, die allerdings aus Gründen eines eingeschränkten Temperaturbereiches und einer schwierigen Reproduzierbarkeit der smektischen Textur nie zur Praxisreife entwickelt wurden.

Während Hartmann die ladungskontrollierte Bistabilität zur Darstellung einer nahezu kontinuierlichen Grauskala ausnutzt, haben Nito et. al. eine monostabile FLC Geometrie vorgeschlagen (Journal of the SID, 1 / 2, 1993, Seiten 163-169), bei der das FLC Material mit Hilfe verhältnismäßig hoher Spannungen derart orientiert wird, daß nur eine stabile Lage entsteht, aus der dann bei Anlegen eines elektrischen Feldes über einen Dünnschichttransistor eine Reihe von Zwischenzuständen erzeugt werden, die bei angepaßter Zellgeometrie zwischen gekreuzten Polarisatoren einer Reihe von verschiedenen Helligkeitsgraden (Grauwerte) entsprechen.

30

Der Nachteil der FLC von Nito et.al. ist das Auftreten einer Streifentextur, die den Kontrast und die Helligkeit dieser Zelle begrenzt (siehe Abb. 8 des o.a. Zitates). Darüber hinaus ergibt diese Methode lediglich ein Schalten in einem Winkelbereich von bis zu maximal dem einfachen Tiltwinkel, der bei dem von Nito et. al.
5 verwendeten Material bei ca. 22 ° liegt (s.S. 165 Abb. 6) und damit nur eine Transmission von maximal 50 % der Transmission zweier paralleler Polarisatoren ergibt.

Terada et. al. haben eine monostabile FLC-Konfiguration vorgeschlagen (Terada,
10 M., Togano, T., Asao, Y., Moriyama, T., Nakamura, S., Iba, J., vorgestellt bei der Applied Physics Conference, March-28-1999, Tokyo, Japan; Abstract No. 28p-V-8). Bei Terada et.al. wird hinsichtlich der Phasen die Sequenz I-N-C (siehe nachstehende Definition) als ‚hinreichend‘ definiert. Diese Prototypen sind aber noch nicht über einen größeren Temperaturbereich hinweg praxistauglich, unter anderem deshalb,
15 weil I-N-C in der Praxis zwar eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung ist, sondern die Praxistauglichkeit eine Reihe von zusätzlichen Bedingungen an den Flüssigkristall stellt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung einer geeigneten
20 chiral-smektischen Flüssigkristallmischung sowie einer Schalt- und Anzeigevorrichtung, enthaltend eine solche geeignete chiral-smektische Flüssigkristallmischung, wobei die Flüssigkristallmischung durch ihre vorzüglichen Orientierungseigenschaften und bestimmten günstigen Orientierungswinkel einen sehr hohen Kontrast über einen breiten Temperaturbereich ermöglichen soll.

25

Voraussetzung für einen sehr hohen Kontrast über einen weiten Temperaturbereich ist eine äußerst geringe Dunkeltransmission der LCD Zelle. Diese wird wiederum erstens nur bei exzellenten Orientierungseigenschaften der Mischung erzielt, da jede Fehlstelle oder jede lokale Abweichung des Direktors von der Dunkelstellung den
30 Kontrast erheblich verringert und zweitens bei nur geringer Veränderung der

Orientierung mit der Temperatur. Dieses gilt insbesondere, wenn ein breiter Anwendungstemperaturbereich, z.B. von -10°C bis $+60^{\circ}\text{C}$, bevorzugt 0°C bis $+55^{\circ}\text{C}$, speziell 10°C bis 50°C betrachtet wird.

- 5 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Flüssigkristallschalt- oder -anzeigevorrichtung, enthaltend eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung, dadurch gekennzeichnet, daß in der Flüssigkristallmischung das Verhältnis Δ/Θ des Winkels zwischen der Reiberichtung und der smektischen Schichtennormale zum Tiltwinkel mindestens 0,41 beträgt.

10

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß vorzugsweise gelöst durch eine chiral-smektische Schalt- oder -anzeigevorrichtung, in der man eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung der Phasenfolge I-N-C verwendet, wobei die Symbole folgende Bedeutung besitzen:

15

I = isotrope Phase

N = nematische bzw. cholesterische Phase

C = smektische C Phase (einschließlich aller Untergattungen der C-Phase) oder eine andere getiltete Phase, chiral oder chiral dotiert (der in der Literatur übliche * ist aus Gründen der Einfachheit der Schreibweise weggelassen), und wobei so orientiert

20

wird, daß das Winkelverhältnis w. definiert als

$$w = \Delta/\Theta \text{ mindestens } 0.41 \text{ ist, wobei}$$

25

Δ der Winkel zwischen Reiberichtung (Fig. 1, Achse 1) und der smektischen Schichtennormale (Fig. 1, Achse 2) ist, wobei unter Reiberichtung auch eine Vorzugsrichtung durch andere Verfahren als die Reibebehandlung verstanden wird, z.B. das Foto-Alignment o.ä., und Θ der Tiltwinkel ist, vorzugsweise durch das Schaltverhalten mit Hilfe elektrischer Spannungen oder Röntgenuntersuchung ermittelt (Fig. 1, Achsen 2 und 4' bzw. 2 und 4).

30

Bevorzugt sind Werte von w mindestens 0.45, besonders bevorzugt > 0.53 , speziell zwischen 0.55 und 0.99, ganz speziell zwischen 0.60 und 0.85.

5 Besonders bevorzugt ist w mindestens 0.41 bei gleichzeitiger Einschränkung des Tiltwinkelbereiches auf 19° bis 39° , vorzugsweise 20° bis 36° , besonders bevorzugt 22° bis 34° , ganz besonders bevorzugt 23° bis 33° , speziell 24° bis 32° (bei 25°C).

Die Aufgabe wird zudem erfindungsgemäß gelöst durch eine chiral-smektische Schalt- oder -anzeigevorrichtung mit einer chiral-smektischen Flüssigkristall-
10 mischung der Phasenfolge I-N-C in monostabiler Orientierung, wobei so orientiert wird, daß der Winkel ρ zwischen Reiberichtung und monostabiler Position (maximale Dunkelstellung, Achsen 1 und 3 in Fig. 1) mindestens 1° , vorzugsweise mindestens 1.3° , besonders bevorzugt mindestens 1.6° , speziell mindestens 1.9° beträgt.

15 Bevorzugt sind Kombinationen der Merkmale der ersten und zweiten, ersten und dritten, zweiten und dritten oder ersten bis dritten vorstehend beschriebenen Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Flüssigkristallschalt- und Anzeigevorrichtung.

20 Besonders bevorzugt ist w mindestens 0.41 bei gleichzeitiger Einhaltung des Winkels ρ größer 1° .

25 Besonders bevorzugt ist w mindestens 0.41 bei gleichzeitiger Einschränkung des Tiltwinkelbereiches zwischen 19° und 39° (bei 25°C), sowie als zusätzliche Bedingung Winkel ρ größer 1° .

Besonders bevorzugt ist w mindestens 0.41 bei gleichzeitiger Einschränkung des Tiltwinkelbereiches auf 19° bis 39° (bei 25°C), Winkel ρ größer 1° sowie als zusätzliche Bedingung Spontanpolarisation $< 150 \text{ nC/cm}^2$.

- 5 Bevorzugt wird eine Mischung mit der Phasenfolge I-N-C, deren Spontanpolarisation im Bereich der Arbeitstemperatur $< 150 \text{ nC/cm}^2$ ist, besonders bevorzugt $< 70 \text{ nC/cm}^2$, ganz besonders bevorzugt $< 35 \text{ nC/cm}^2$, speziell $< 15 \text{ nC/cm}^2$, ganz speziell im Bereich von 4.1 bis 9.9 nC/cm^2 .

- 10 Solche Displays weisen eine sehr defektarme oder völlig defektfreie Orientierung und eine sehr dunkle Dunkelstellung und damit einen hohen Kontrast über einen weiten Temperaturbereich auf. Es kann sich beispielsweise um Aktivmatrixdisplays oder Passivmatrixdisplays handeln.

- 15 Die Aufgabe wird ebenfalls erfindungsgemäß gelöst durch eine chiral-smektische Schalt- oder -anzeigevorrichtung, speziell einem Aktivmatrixdisplay enthaltend eine Flüssigkristallmischung und durch die Flüssigkristallmischung selbst, die die Phasen(übergangs)folge

I – N – C

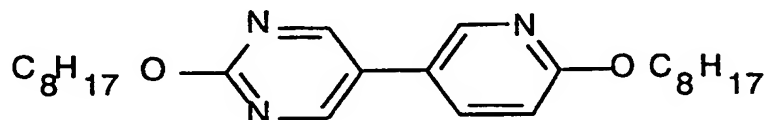
20

mit einer mäßig, d.h. nicht zu schwach und nicht zu stark unterdrückten smektischen A-Phase besitzen, was sich durch eines oder beide der folgenden Merkmale ausdrückt:

- 25 - die Erhöhung der Konzentration mindestens einer Komponente der Mischung, die eine smektische A Phase induziert, um 25 Gew%, bezogen auf die Gesamtmischung, führt zum Auftreten eines signifikanten smA-Phasenbereiches in der Mischung, bei nur 5 Gew% Erhöhung tritt dagegen noch keine smA-Phase auf, oder

- der Zusatz von zehn (10) Gew%, bezogen auf die Gesamtmischung, eines smektisch-A-Induzierers, bevorzugt Komponente A, CAS-Reg.-Nr. : 156682-16-5, Bezeichnung: 5-[6-(Octyloxy)-3-pyridinyl]-2-(octyloxy) pyrimidin

5



führt zu einem Auftreten eines smA-Phasenbereiches von weniger als 5.5 °C
 10 (Phasenbreite), mindestens jedoch von 0.1 °C bei Zugabe von 25 Gew%, bezogen auf die Gesamtmischung, der Komponente A.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Auffinden geeigneter Flüssigkristallmischungen, das die obigen Verfahrensschritte beinhaltet.

15

Darüber hinaus ist es vorteilhaft, wenn die LCD-Zelle einen asymmetrischen Aufbau besitzt, was bedeutet, daß Ober- und Unterseite der Zelle sich in mindestens einem Merkmal, abgesehen von einem möglichen Aktivmatrixaufbau (Dünnschicht-Transistor) selber, unterscheiden. Dies ist insbesondere der Fall bei

20

- Unsymmetrischen oder unsymmetrisch behandelten Orientierungsschichten (z.B. bei anti-paralleler Reibung)
- Weglassen einer der beiden Orientierungsschichten
- Weglassen oder Verändern des Reibeschrittes bei einer der beiden Orientierungsschichten
- Einbringen einer unsymmetrischen Schichtstruktur, z.B. durch zusätzliche Isolierschichten mit unterschiedlichen Eigenschaften auf Ober- und Unterseite
- Allen Maßnahmen, die letztlich bewirken, daß die Flüssigkristalldomäne einer unsymmetrischen Umgebung ausgesetzt ist, bezogen auf eine zu den Elektrodenflächen parallel gedachte Symmetrieebene.

30

Ausdrücklich einbezogen ist die vorteilhafte Verwendung der erfindungsgemäßen Materialien und Mischungen für Aktivmatrix-Displays, antiferroelektrische Displays sowie smektische Displays, wobei unter Display jegliche Art von optischer Anzeige- und Schaltvorrichtung ungeachtet von Größe, Aufbau, Lichtführung, Ansteuerung
5 und Verwendung verstanden werden soll.

Insbesondere wird unter Aktivmatrixdisplay im Sinne der vorliegenden Erfindung auch ein LCD verstanden, bei dem eines der beiden Substrate durch die Rückseite eines IC-Chips (IC = integrated circuit) ersetzt wird, wie beispielsweise bei
10 D.M.Walba, Science 270, 250-251 (1995) oder <http://www.dispaytech.com> beschrieben, also die sogenannte LCOS-Technik (LC On Silicon).

Insbesondere wird unter Aktivmatrixdisplay im Sinne der vorliegenden Erfindung auch ein LCD verstanden, bei dem eines der beiden Substrate durch die Rückseite
15 einer Plasmazelle (plasma-addressed LCD) ersetzt wird.

Generell werden Displays mit einem Elektrodenabstand von 0,7 bis 3,0 μm , speziell Aktivmatrixdisplays mit einem Elektrodenabstand von 0,8 bis 2,0 μm bevorzugt, die eine chiral-smektische Mischung mit schwach unterdrückter smA-Phase enthalten.
20

Besonders bevorzugt ist ein Display, das mit gepulster oder schnell wechselnder Hintergrundbeleuchtung (sogenannte „sequential backlight“ Technik) arbeitet.

Die Aufgabe wird auch gelöst durch die Verwendung einer chiral-smektischen Flüssigkristallmischung mit der Phasenfolge I-N-C als elektro-optisch aktive Schicht
25 in monostabilen Schalt- und Anzeigevorrichtungen oder Displays, wobei die chiral-smektische Flüssigkristallmischung folgende Eigenschaftskombination besitzt:

- TC größer als 50 °C und
 T_{NI} kleiner als 105 °C und
 $19^\circ < \text{Tiltwinkel (25 °C)} < 39^\circ$ und
 Spontanpolarisation kleiner 150 nC/cm² und
 Ganghöhe der cholesterischen Helix größer 2 µm und

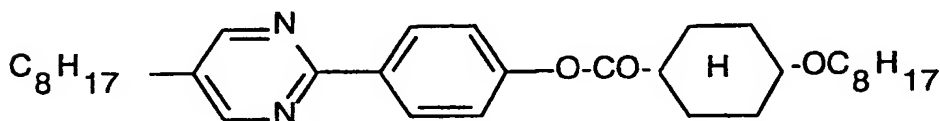
die Differenz der Tiltwinkel, gemessen bei 15 °C und 5 °C unterhalb T_c , dem oberen Ende des Existenzbereiches der optisch aktiven smektischen Phase, weniger als 9.5 °C beträgt. Dabei ist vorteilhaft, wenn die Mischung mindestens 20 Gewichtsprozent (in Summe) an N- und/oder S-heterocyclischen Verbindungen enthält. Insbesondere Thiophenderivate sind hier bevorzugt.

In der Zeichnung zeigt

- Fig. 1 schematisch die Lage der einzelnen verwendeten Winkel zueinander .
 Fig. 2 das Phasendiagramm zu Beispiel 1
 Fig. 3 die optische Transmission einer Testzelle in Abhängigkeit von der Spannung für eine Mischung aus Beispiel 6.
- Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

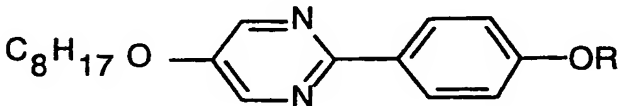
Beispiel 1

Zur Illustration der mäßig unterdrückten smA-Phase wird eine Mischung erstellt aus einer Mischung M1 und der Komponente B:



Dabei wird die Konzentration der Komponente B kontinuierlich variiert. Man erhält so einen zweidimensionalen Ausschnitt aus dem Phasendiagramm der Mischung, das in Fig. 2 dargestellt ist.

5 Tabelle 1: Zusammensetzung der Testmischung M1:

$C_8H_{17}O$ — 	Gew%
R = C_8H_{17}	14,43
R = C_6H_{13}	29,12
R = C_4H_9	28,47
R = $C_{10}H_{21}$	27,98
Summe Gew%	100,00

Der trikritische Punkt NAC liegt bei ([M1]=66 Gew%, [B]=34 Gew%), wie in Fig.2 dargestellt (in Fig.2 bedeuten T die Celsiustemperatur, [B] die Gewichtsprozent der Komponente B, bezogen auf die gesamte Mischung). Die Definition für I, N, C ist vorstehend angegeben. A bedeutet smektisch-A-Phase. Die erfindungsgemäße Umgebung des NAC-Punktes wird wie folgt ermittelt.

Es werden sechs Testmischungen mit den folgenden Zusammensetzungen erstellt:

15 Tabelle 2: Testmischungen P-U und deren Phasenfolgen

Mischung	[M1]	[B]	Phasenfolge
	Gew%		Phasen, Temperatur in °C
P	75	25	C 85,3 A 90,6 N 108 I
Q	66	34	C 85.6 (NAC) 85.6 N 115 I
R	60	40	C 85.6 N 116 I
S	55	45	C 86,5 N 119 I
T	50	50	C 87 N 122 I
U	20	80	C 92.7 N 145 I

Die so erhaltenen Mischungen werden mit 10 Gew% der Komponente A (wie vorstehend definiert) als smA-Induzierer versetzt. Man erhält die folgenden Phasenbereiche:

- 5 Tabelle 3: Testmischungen PA-UA und deren Phasenfolgen nach Zugabe von Komponente A (siehe oben, 10 Gew%)

Mischung	90 Gew%	Phasenfolge mit 10 Gew% A	Breite der smA-Phase
		Phasen, Temperatur in °C	°C
PA	P	C 82.6 A 94.3 N 103 I	11.7
QA	Q	C 85.5 A 93.0 N 106 I	7.5
RA	R	C 86.8 A 92.5 N 109 I	5.7
SA	S	C 88.2 A 90.6 N 112 I	2.4
TA	T	C 88.5 (NAC) 88.5 N 114 I	0.0
UA	U	Keine smA-Phase	0.0

- 10 Hierbei zeigt sich, daß die Mischungen U,T,S im bevorzugten Bereich der vorliegenden Erfindung liegen, da sie weit genug vom multikritischen Punkt NAC entfernt liegen und die smA-Phase stark genug unterdrückt ist. Insbesondere bei den Mischungen T, S und U treten bei Zugabe von 25 % der Komponente A smA-Phasenbereiche von mehr als 0.1 °C auf.

- 15 Die Spontanpolarisation läßt sich nahezu beliebig einstellen durch Zugabe eines geeigneten chiralen Stoffes oder Stoffgemisches. Z.B. erhält man, ausgehend von Mischung T, durch Zugabe von 5 Gew% der Komponente C8 (siehe Beispiel 3 unten) eine chiral-smektische Mischung der Phasenfolge
I 115 N 84 C.
20 mit $Ps = -7,8 \text{ nC/cm}^2$ und einem Tiltwinkel von 27° bei 25°C .

Beispiel 2 LCD Testzelle

- Eine LCD Testzelle wird hergestellt aus zwei handelsüblichen, mit Indium-Zinnoxid leitfähig transparent beschichteten Glasplatten. Diese werden mit der
25 Orientierungsschicht LQT-120 (Hersteller: Hitachi Chemicals KK), welche mit N-

Methylpyrrolidon auf 8.3% ihres ursprünglichen Feststoffgehaltes verdünnt wurde, durch Spin-coating beschichtet (2500 U/min, 10 sec), durch Erhitzen gehärtet (230°C, 1 Stunde) und anschließend einem Reibeprozess zwecks Orientierung unterzogen (Reibestoff: Rayon-Typ YA-20-R*, clearance 0.2 mm,
5 1 mal, 700 U/min Walzendrehzahl, 10 cm/s Substratgeschwindigkeit, 10 cm Rollendurchmesser).

Die geriebenen Gläser werden bei antiparalleler Ausrichtung der Reiberichtung zu Testzellen verklebt und mittels Abstandhalter auf einen Abstand von 1,3 μm
10 eingestellt.

Die FLC-Mischung wird in die Zelle gefüllt und durch Abkühlen zunächst in der nematischen bzw. cholesterischen Phase orientiert. Beim weiteren Abkühlen wird eine Gleichspannung von 3 Volt angelegt und die Zelle mit einer Abkühlrate von 2
15 K/min in den Bereich der smC Phase (chiral smektisch C) überführt. Dabei bildet sich bei Verwendung erfindungsgemäßer Mischungen eine monostabile Domäne aus.

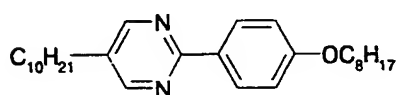
Die Bestimmung der Reiberichtung, sofern diese nicht ohnehin bekannt ist, kann experimentell durch eine Überführung in die nematische Phase durch Erwärmung
20 und anschließende Bestimmung der Dunkelstellung zwischen gekreuzten Polarisatoren geschehen.

Die Bestimmung des Tiltwinkels kann experimentell durch ein Beschalten der Zelle bei Betriebstemperatur erfolgen. Hier beobachtet man eine Sättigung der optischen
25 Transmissionen bei positiver und negativer Spannung (typisch 20 V), denen bestimmte Drehwinkel zugeordnet sind (Fig. 1, Achsen 4, 4'). Die Winkeldifferenz bei Sättigung ergibt den Wert 2Θ (= doppelter Tiltwinkel), die Winkelhalbierende gibt die Schichtennormale (Fig. 1, Achse 2). Die Dunkelposition ist einfach bestimmbar.

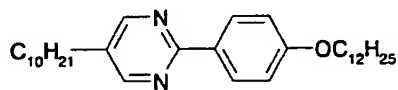
30

Beispiel 3

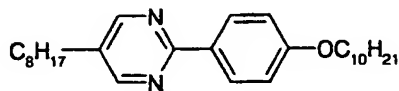
- Es werden Testmischungen aus den folgenden Komponenten C1-C8 erstellt (Mischungen V,W,X, siehe Tabelle 4). Die Phasenübergänge und einige
- 5 Eigenschaften der in Beispiel 2 beschriebenen, mit diesen Mischungen hergestellten Zelle sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.



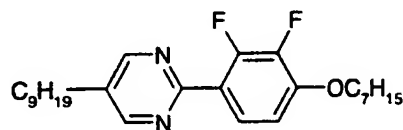
Komponente C1



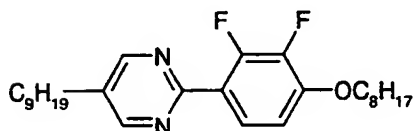
Komponente C2



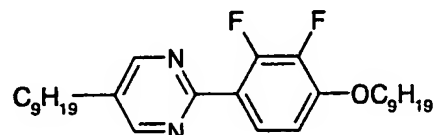
Komponente C3



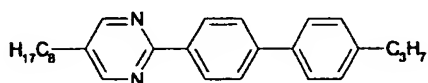
Komponente C4



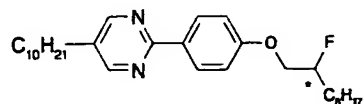
Komponente C5



Komponente C6



Komponente C7



Komponente C8

10

Tabelle 4: Zusammensetzungen der Mischungen V,W,X

Komponente	V	W	X
C1	14,4%	7,2%	
C2	14,4%	7,2%	
C3	14,4%	7,2%	
C4	14,4%	21,6%	28,8%
C5	14,4%	21,6%	28,8%
C6	14,4%	21,6%	28,8%
C7	10,0%	10,0%	10,0%
C8	3,6%	3,6%	3,6%

- 5 Tabelle 5: Eigenschaften der chiral-smektischen Mischungen sowie der Zelle, die nach dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren hergestellt wurde

				10V, 60Hz					
Mischung	T _c	ΔS _a	Ps (nC/cm ²) 25 °C	Θ _{Tc-10}	ρ	Σ	Σ/Θ	Δ	w= Δ/Θ
V	62,8	1,5	3,7	19,9	-	19,9	1,0	0	0
W	56,1	0	4,8	23,1	3,6	13,7	0,59	9,4	0,41
X	59,2	0	5,9	23,9	4	12,2	0,51	11,7	0,49

- 10 Hierbei besitzen die Mischungen W und X die Phasenfolge I-N-C und ein Verhältnis von Δ/Θ von 0,41 (V) und 0,49 (W). Dagegen führt die Verwendung von Mischung V mit der Phasenfolge I-N-A-C zu keiner vorteilhaften Verwendbarkeit im Sinne der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 4

Die Mischungen W, X werden mit der Komponente A gemischt, wiederum so, daß in diesen neuen Mischungen die Konzentration der Komponente A 10 Gewichtsprozent beträgt. Man erhält folgende smA-Phasenbreiten (ΔS_a):

Tabelle 6: smA-Phasenbereich mit 10 Gew% der Komponente A in °C

Mischung	T _c	ΔS_a
W	59	4
X	62	2.5

10

Hieraus ergibt sich, daß die Mischungen W und X eine stark genug unterdrückte smA-Phase besitzen, die bei Zugabe von 10% des smA-Induzierers hervortritt, und eine Breite von weniger als 5,5°C besitzt. Bei Zugabe von 25 Gew% der Komponente A werden smA-Phasenbereiche von mehr als 0,1°C erhalten.

15

Beispiel 5

Die mit den Mischungen W und X gefüllten Testzellen (Tabelle 2) werden auf ihre Schalteigenschaften untersucht. Dazu wird die optische Transmission zwischen gekreuzten Polarisatoren in Abhängigkeit der anliegenden Spannung (bipolare Pulsfolgen mit 60 Hz Frequenz = 8,3 ms Breite) untersucht. Man erhielt folgende Ergebnisse bei einer Temperatur von 30 °C :

20

Tabelle 7: Analoge Grauskala mit Mischungen W und X

Spannung (Volt)	Transmission (%) Mischung W	Transmission (%) Mischung X
0	0	0
0,5	2	14,8
1	5,4	24,2
1,5	12	40,2
2	21,4	48,4
2,5	38,2	53,8
3	48,4	57,6
3,5	54	60,4
4	59,6	63,2
4,5	63,2	65
5	65,8	66,6
8	71,2	69,6
10	72,2	70

Schaltzeiten (10 V) Mischung W: 0.22 ms (0-50%) bzw. 0.15 ms (100-50%)

- 5 Schaltzeiten (10 V) Mischung X: 0.20 ms (0-50%) bzw. 0.12 ms (100-50%)

Beide Mischungen mit mäßig, aber stark genug unterdrückter smA-Phase lassen sich vorteilhaft verwenden, da eine analoge Grauskala und Submillisekunden- Schalten mit niedrigen Werten der Spontanpolarisation realisiert werden.

Beispiel 6

Es werden acht weitere Testmischungen hergestellt, enthaltend die folgenden Komponenten:

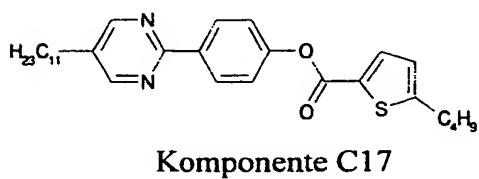
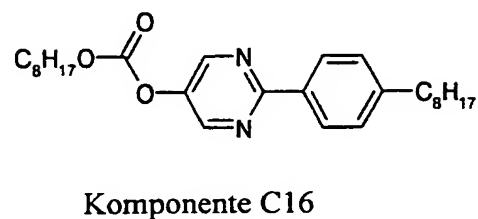
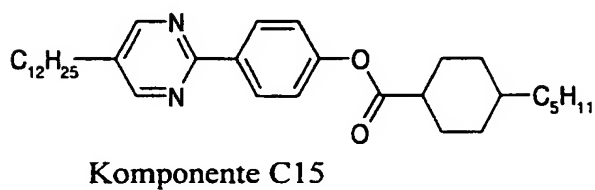
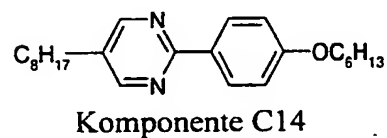
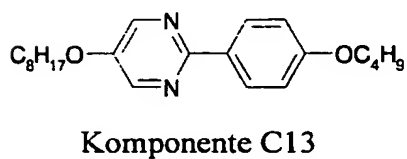
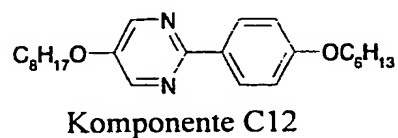
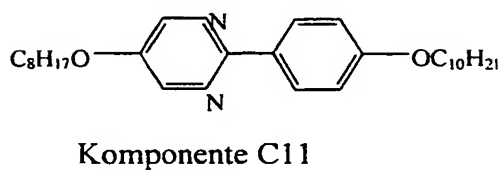
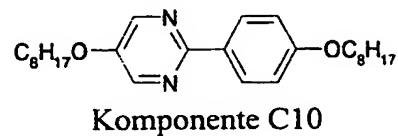
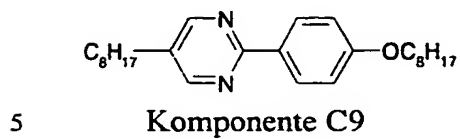


Tabelle 8: Zusammensetzungen der Testmischungen Y1 bis Y8. Angaben in Gewichtsprozent.

Komponente	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Y8
C9	8,5%	9,7%	10,8%	12,0%	13,0%	9,6%	8,5%	7,4%
C10	2,8%	3,2%	3,6%	4,0%	4,4%	3,2%	2,8%	2,5%
C3	6,8%	7,7%	8,6%	9,5%	10,4%	7,7%	6,8%	5,9%
C12	5,7%	6,5%	7,3%	8,1%	8,8%	6,5%	5,7%	5,0%
C13	5,6%	6,4%	7,1%	7,9%	8,6%	6,4%	5,6%	4,9%
C11	5,5%	6,3%	7,0%	7,8%	8,5%	6,3%	5,5%	4,8%
C14	8,8%	10,0%	11,1%	12,4%	13,5%	10,0%	8,8%	7,7%
C15	12,3%	14,0%	15,6%	17,3%	18,9%	13,9%	12,3%	10,7%
C16	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	9,0%	7,9%	6,9%
C4	10,0%	7,5%	5,0%	2,5%	0,0%	4,5%	4,0%	3,4%
C6	10,0%	7,5%	5,0%	2,5%	0,0%	4,5%	4,0%	3,4%
C5	10,0%	7,5%	5,0%	2,5%	0,0%	4,5%	4,0%	3,4%
C17	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	10,0%	20,0%	30,0%
C8	4,0%	4,0%	4,0%	4,0%	4,0%	4,0%	4,0%	4,0%

- 5 Die Mischungen Y1 bis Y8 wurden nun auf ihre Schalteigenschaften, auf die Qualität der Orientierung, auf die Temperaturabhängigkeit des Kontrastes und des Tiltwinkels, auf die Winkel gemäß Fig. 1, das Winkelverhältnis w sowie auf das Maß der Unterdrückung der smektischen A Phase hin untersucht. Die experimentellen Ergebnis sind in Tabelle 9 zusammengefaßt. Dabei wurden die Größen TK
- 10 (Temperaturabhängigkeit des Kontrastes) und Orientierung durch optische Inspektion und Messungen in drei Stufen (+ gut, 0 mittelmäßig, - schlecht) eingestuft. Die Größe TT ergibt sich aus Messungen der Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels bei 5 °C (Θ_5) und 15 °C (Θ_{15}) unterhalb T_C , dem Ende des smC-Existenzbereiches. Dann ergibt sich

15

$$TT = (\Theta_{15} - \Theta_5) / 10.$$

- Die Größen V_o und V_s sind in Fig. 3 definiert (Schwellspannung bzw. Sättigungsspannung). Fig. 3 stellt die optische Transmission einer Testzelle in
- 20 Abhängigkeit von der Spannung für die Mischung Y7, die sehr gut geeignet ist, dar.

Tabelle 9: Meßdaten der Testmischungen Y1 bis Y8

Meßgröße [Einheit]	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Y8
T_{NI} [°C]	76	79	83	85	86	82	84	84
T_{NA} [°C]					68.8			
T_c [°C]	62.8	64.6	66.1	67.0	67.5	63.6	60.7	59.1
ΔsmA [°C]	0	0	0	0	1.3	0	0	0
Θ [°] 20 V, T_c -30°C	29.5	28.3	27.6	26.0	23.7	28.2	29.0	29.6
Δ [°]	20.4	18.5	14.7	10.6	0	18.7	22.4	23.6
ρ [°]	3.4	3.5	3.3	3.5		3.0	2.2	3.0
Σ [°]	9.1	9.8	12.9	15.4	23.7	9.5	6.6	6
$w = \Delta / \Theta$	0.692	0.654	0.533	0.408	0.000	0.663	0.772	0.797
Σ / Θ	0.308	0.346	0.467	0.592	1.000	0.337	0.228	0.203
ρ / Σ	0.374	0.357	0.256	0.227		0.316	0.333	0.500
ΔsmA^* [°C] +10% Komp. A	3.2	3.3	5.4	5.7	7.9	0.8	0.0	0.0
V_o [Volt]	0.8	0.7	0.3	1.0	-	0.8	1.0	0.3
V_s [Volt]	6	6	7	6	-	8	4.5	3.8
Orientierung	+	+	0	0	-	+	+	+
TK (s. Text)	0	0	-	-	-	+	+	+
TT (s. Text)	0.61	0.62	0.72	0.95	0.75	0.49	0.38	0.29
Gesamtbewertung der Zelle	+	+	0	-	-	+	+	+

Patentansprüche

1. Flüssigkristallschalt- oder -anzeigevorrichtung, enthaltend eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung, dadurch gekennzeichnet, daß in der
5 Flüssigkristallmischung das Verhältnis Δ/Θ des Winkels zwischen der Reiberichtung und der smektischen Schichtennormale zum Tiltwinkel mindestens 0,41 beträgt.
2. Flüssigkristallschalt- oder -anzeigevorrichtung nach Anspruch 1, dadurch
10 gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung die Phasenfolge I-N-C aufweist und bei 25°C der Tiltwinkel Θ zwischen 19° und 39° liegt.
3. Flüssigkristallschalt- oder -anzeigevorrichtung, enthaltend eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung mit der Phasenfolge I-N-C in
15 monostabiler Orientierung, dadurch gekennzeichnet, daß der Winkel ρ zwischen Reiberichtung und monostabiler Position mindestens 1 ° beträgt.
4. Flüssigkristallschalt- oder -anzeigevorrichtung, enthaltend eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung mit der Phasenfolge I-N-C in
20 monostabiler Orientierung, dadurch gekennzeichnet, daß die Differenz der Tiltwinkel, gemessen bei 15 °C und 5 °C unterhalb T_c , dem oberen Ende des Existenzbereiches der optisch aktiven smektischen Phase, weniger als 9.5 °C beträgt.
- 25 5. Flüssigkristallschalt- oder -anzeigevorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung eine Spontanpolarisation von weniger als 150 nC/cm² besitzt.

6. Flüssigkristallschalt- oder -anzeigevorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung ein Aktivmatrixdisplay oder Passivmatrixdisplay ist.
- 5 7. Verwendung einer chiral-smektischen Flüssigkristallmischung mit der Phasenfolge I-N-C als elektro-optisch aktive Schicht in monostabilen Schalt- und Anzeigevorrichtungen oder Displays, dadurch gekennzeichnet, daß die chiral-smektische Flüssigkristallmischung folgende Eigenschaften besitzt:
- 10 T_C größer als 50 °C und
 T_{NI} kleiner als 105 °C und
 $19^\circ < \text{Tiltwinkel} (25^\circ\text{C}) < 39^\circ$ und
Spontanpolarisation kleiner 150 nC/cm² und
Ganghöhe der cholesterischen Helix größer 2 µm und
die Differenz der Tiltwinkel, gemessen bei 15 °C und 5 °C unterhalb T_C , dem
15 oberen Ende des Existenzbereiches der optisch aktiven smektischen Phase, weniger als 9.5 °C beträgt.
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schalt- und Anzeigevorrichtung wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert ist.
- 20 9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung in Summe mindestens 20 Gew% an stickstoff- oder schwefelhaltigen heterocyclischen Verbindungen enthält.
- 25 10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung mindestens ein Thiophenderivat enthält.

11. Chiral-smektische Flüssigkristallmischung mit der Phasenfolge I-N-C, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz von 10 Gew%, bezogen auf die Gesamtmischung, eines smektisch-A-Induzierers zu einem Auftreten eines smA-Phasenbereichs von weniger als 5,5°C führt und der Zusatz von 25 Gew%, bezogen auf die Gesamtmischung, zu einem Auftreten eines smA-Phasenbereichs von mindestens 0,1°C führt.

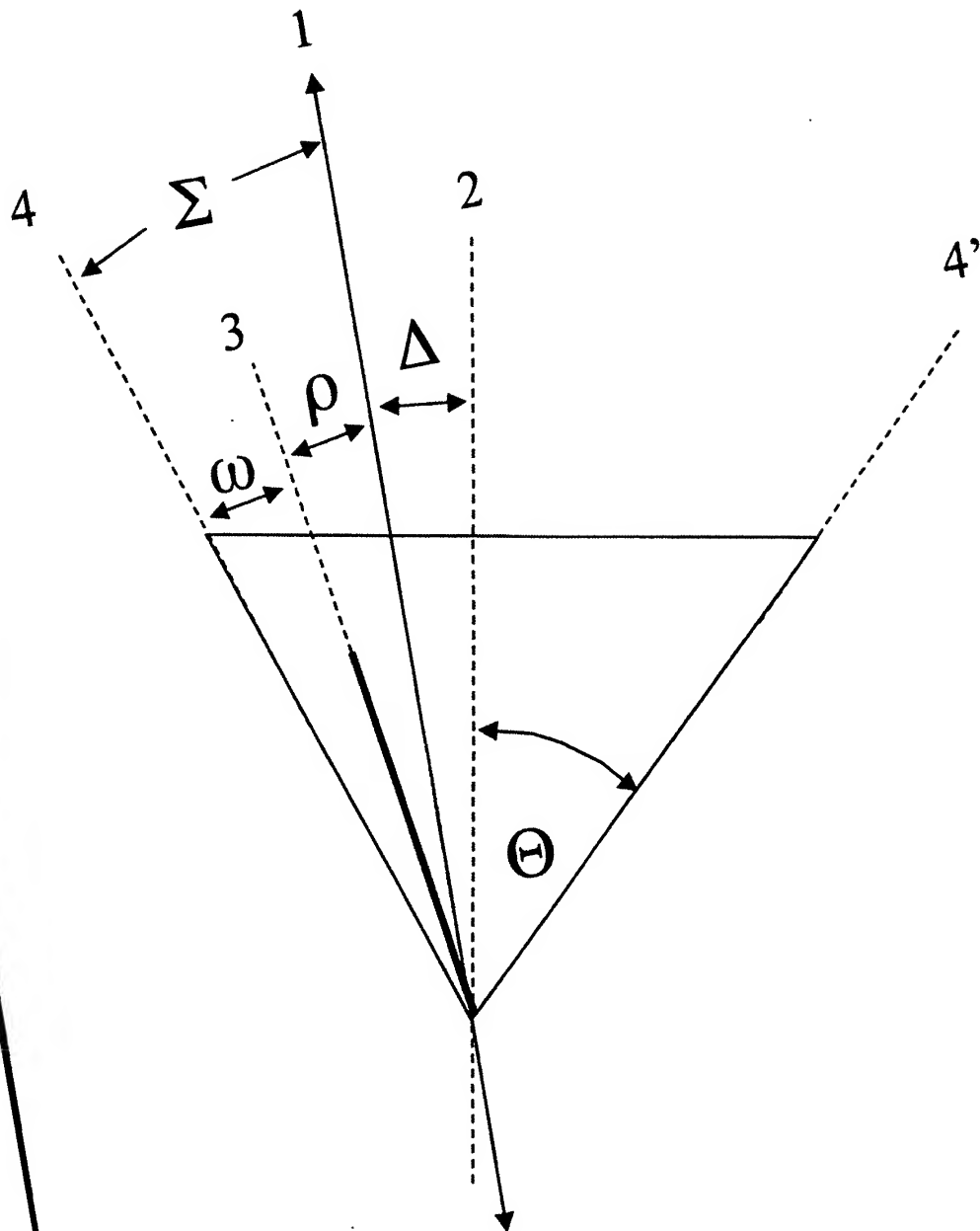
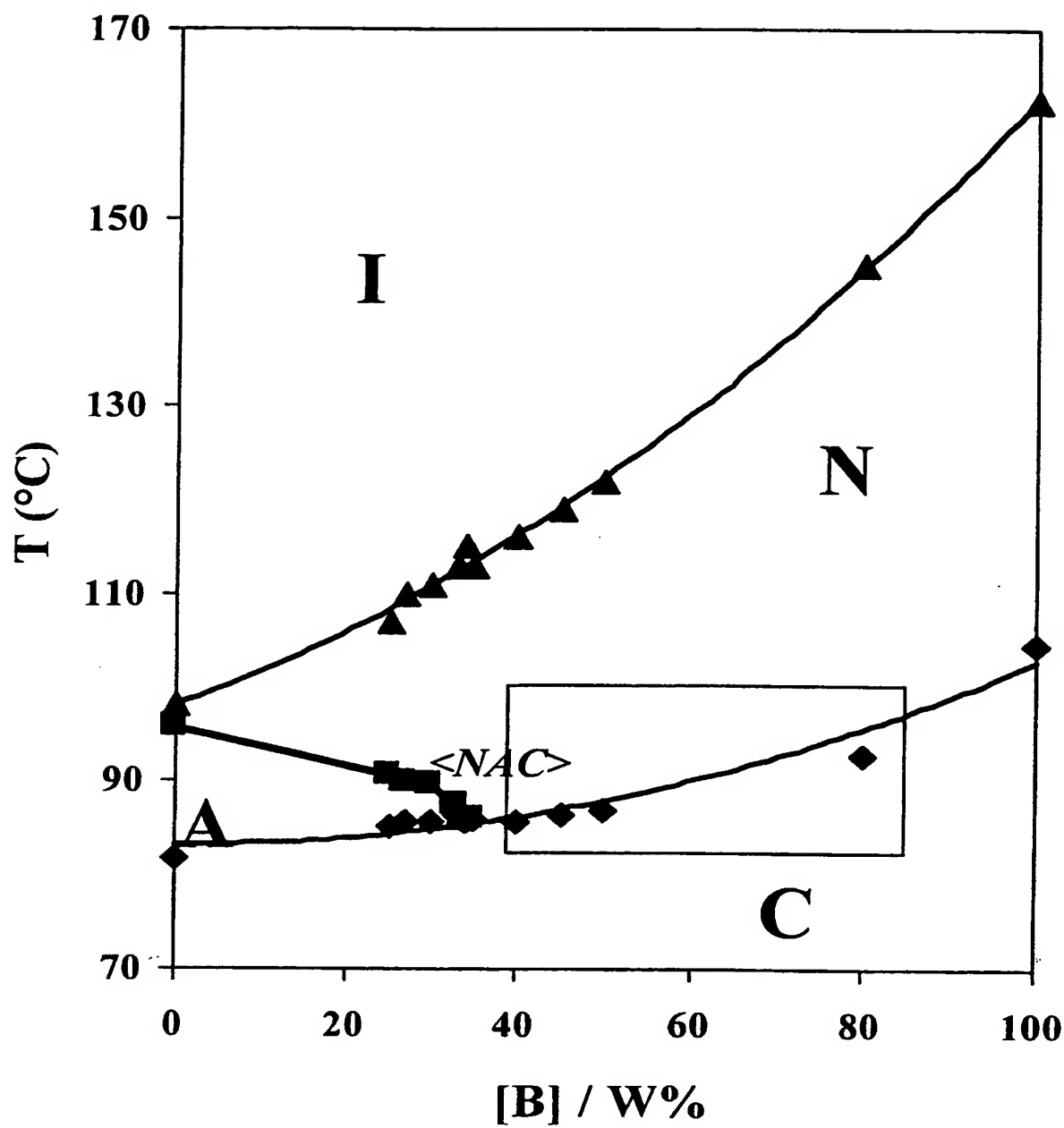


Fig. 1

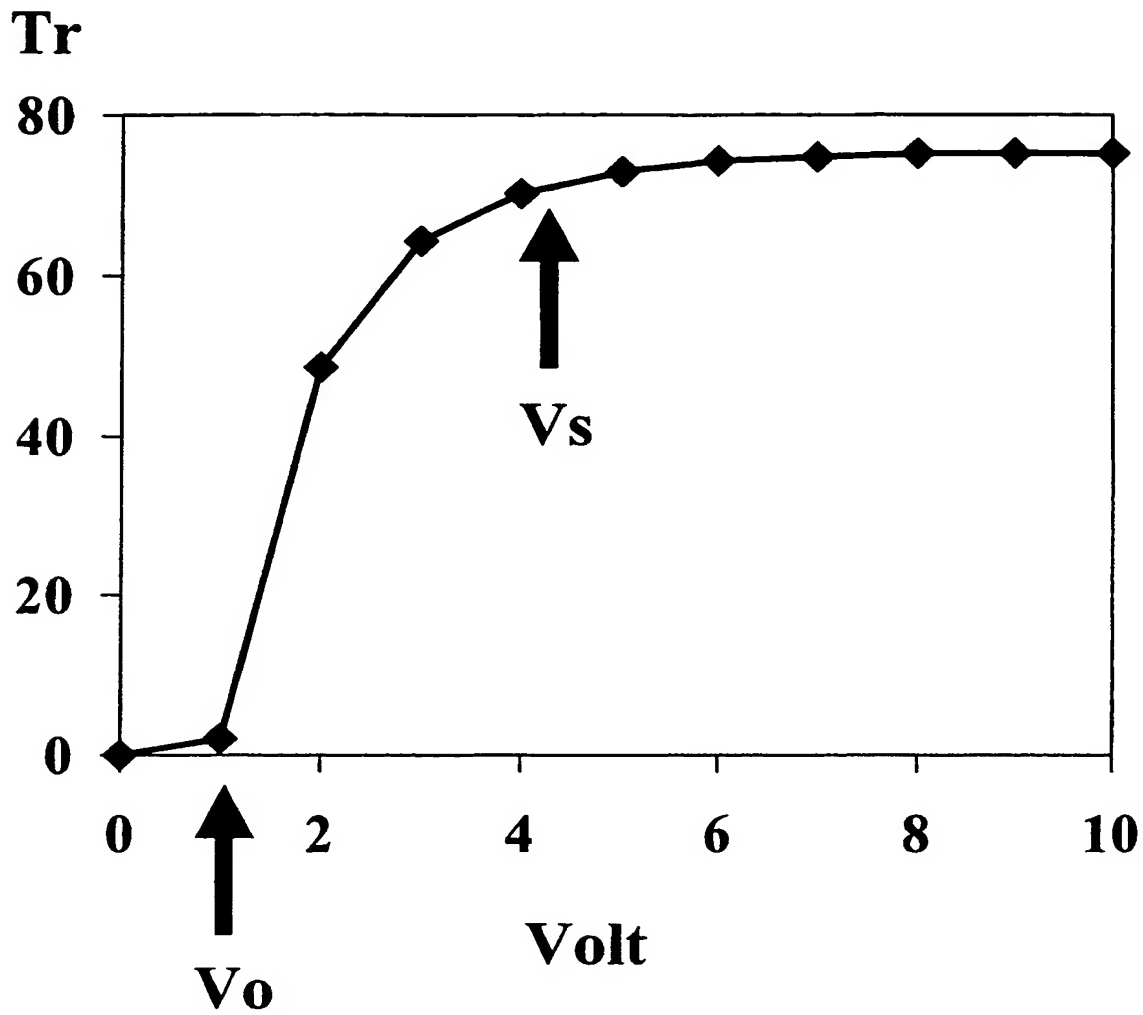
5th Rec'd PCH.

25 JAN 2001

**Fig. 2**

58. Rec'd PCT/F.

25 JAN 20

**Fig. 3**

531 Rec'd PCT/P.L. 25 JAN 2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K19/02 G02F1/141

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K G02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

INSPEC, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 629 788 A (MORI SHOSEI ET AL) 13 May 1997 (1997-05-13) column 7, line 4 -column 9, line 35 examples 1-3; tables 1,3,5,9 claims 1,3,5,7 ---	1,2,5-7, 9,10
X	EP 0 532 210 A (SHARP KK) 17 March 1993 (1993-03-17) page 4, line 21 - line 23 example 1; table 1 ---	1,2,7
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 453 (E-1417), 19 August 1993 (1993-08-19) & JP 05 102227 A (SEIKO EPSON CORP), 23 April 1993 (1993-04-23) abstract ---	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 October 2000

Date of mailing of the international search report

08/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boulon, A

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 654 (P-1653), 3 December 1993 (1993-12-03) & JP 05 216034 A (CANON INC), 27 August 1993 (1993-08-27) abstract ---	1
X	EP 0 539 991 A (CANON KK) 5 May 1993 (1993-05-05) examples 1,4 ---	1,5,9
A	EP 0 548 548 A (CANON KK) 30 June 1993 (1993-06-30) page 7, line 12 -page 10, line 44; figures 5A,5B examples 1-17 -----	1,7,9,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07075

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5629788	A	13-05-1997	JP 3000504 B	17-01-2000
			JP 6250186 A	09-09-1994
EP 0532210	A	17-03-1993	JP 2713513 B	16-02-1998
			JP 5053116 A	05-03-1993
			CA 2077132 A	01-03-1993
			US 5537237 A	16-07-1996
JP 05102227	A	23-04-1993	NONE	
JP 05216034	A	27-08-1993	NONE	
EP 0539991	A	05-05-1993	AT 147519 T	15-01-1997
			DE 69216548 D	20-02-1997
			DE 69216548 T	31-07-1997
			ES 2098416 T	01-05-1997
			JP 2663082 B	15-10-1997
			JP 5333342 A	17-12-1993
			US 5453861 A	26-09-1995
EP 0548548	A	30-06-1993	AT 166729 T	15-06-1998
			DE 69225685 D	02-07-1998
			DE 69225685 T	26-11-1998
			EP 0770662 A	02-05-1997
			JP 2976202 B	10-11-1999
			JP 10279942 A	20-10-1998
			JP 5345891 A	27-12-1993
			US 5305131 A	19-04-1994

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K19/02 G02F1/141

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K G02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

INSPEC, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 629 788 A (MORI SHOSEI ET AL) 13. Mai 1997 (1997-05-13) Spalte 7, Zeile 4 - Spalte 9, Zeile 35 Beispiele 1-3; Tabellen 1,3,5,9 Ansprüche 1,3,5,7	1,2,5-7, 9,10
X	EP 0 532 210 A (SHARP KK) 17. März 1993 (1993-03-17) Seite 4, Zeile 21 - Zeile 23 Beispiel 1; Tabelle 1	1,2,7
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 453 (E-1417), 19. August 1993 (1993-08-19) & JP 05 102227 A (SEIKO EPSON CORP), 23. April 1993 (1993-04-23) Zusammenfassung	1

	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boulon, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 654 (P-1653), 3. Dezember 1993 (1993-12-03) & JP 05 216034 A (CANON INC), 27. August 1993 (1993-08-27) Zusammenfassung -----	1
X	EP 0 539 991 A (CANON KK) 5. Mai 1993 (1993-05-05) Beispiele 1,4 -----	1,5,9
A	EP 0 548 548 A (CANON KK) 30. Juni 1993 (1993-06-30) Seite 7, Zeile 12 -Seite 10, Zeile 44; Abbildungen 5A,5B Beispiele 1-17 -----	1,7,9,10

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung..., die in derselben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07075

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5629788	A	13-05-1997	JP	3000504 B	17-01-2000
			JP	6250186 A	09-09-1994
EP 0532210	A	17-03-1993	JP	2713513 B	16-02-1998
			JP	5053116 A	05-03-1993
			CA	2077132 A	01-03-1993
			US	5537237 A	16-07-1996
JP 05102227	A	23-04-1993	KEINE		
JP 05216034	A	27-08-1993	KEINE		
EP 0539991	A	05-05-1993	AT	147519 T	15-01-1997
			DE	69216548 D	20-02-1997
			DE	69216548 T	31-07-1997
			ES	2098416 T	01-05-1997
			JP	2663082 B	15-10-1997
			JP	5333342 A	17-12-1993
			US	5453861 A	26-09-1995
EP 0548548	A	30-06-1993	AT	166729 T	15-06-1998
			DE	69225685 D	02-07-1998
			DE	69225685 T	26-11-1998
			EP	0770662 A	02-05-1997
			JP	2976202 B	10-11-1999
			JP	10279942 A	20-10-1998
			JP	5345891 A	27-12-1993
			US	5305131 A	19-04-1994

